



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Kensaku KOMATSU, et al.

GAU:

SERIAL NO: NEW APPLICATION

EXAMINER:

FILED: HEREWITH

FOR: POROUS HOLLOW FIBER MEMBRANES AND METHOD OF MAKING THE SAME

REQUEST FOR PRIORITY

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS  
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number, filed, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number, filed, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
JAPAN	2000-186034	June 21, 2000
JAPAN	2000-190739	June 26, 2000

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number .  
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and  
(B) Application Serial No.(s)
  - ☐ are submitted herewith
  - ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.

Norman F. Oblon

Registration No. 24,618



22850

Tel. (703) 413-3000  
Fax. (703) 413-2220  
(OSMMN 10/98)

C. Irvin McClelland  
Registration Number 21,124

日 本 国 特 許 庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 6月21日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-186034

出 願 人

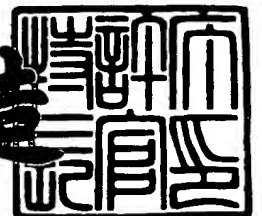
Applicant (s):

株式会社クラレ

2001年 3月 2日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3014032

【書類名】 特許願

【整理番号】 K00372RP00

【提出日】 平成12年 6月21日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B01D 71/44

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地 株式会社クラレ内

【氏名】 小松 賢作

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地 株式会社クラレ内

【氏名】 河田 一郎

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地 株式会社クラレ内

【氏名】 石井 重信

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地 株式会社クラレ内

【氏名】 佐藤 芳雄

【特許出願人】

【識別番号】 000001085

【氏名又は名称】 株式会社クラレ

【代表者】 松尾 博人

【電話番号】 03-3277-3182

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008198

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

特 2 0 0 0 - 1 8 6 0 3 4

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 多孔質中空糸膜及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 分画粒子径が  $1 \sim 10 \mu\text{m}$  であり、かつ純水透過速度が  $3000 \text{ L} / \text{m}^2 / \text{hr} / 100 \text{ kPa}$  以上であることを特徴とする選択透過性を有する多孔質中空糸膜。

【請求項 2】 分画粒子径が  $2 \sim 5 \mu\text{m}$  であり、かつ純水透過速度が  $1000 \text{ L} / \text{m}^2 / \text{hr} / 100 \text{ kPa}$  以上である請求項 1 に記載の多孔質中空糸膜。

【請求項 3】 多孔質中空糸膜がポリスルホン系の素材からなる請求項 1 又は 2 に記載の多孔質中空糸膜。

【請求項 4】 多孔質中空糸膜が  $1 \sim 10 \text{ wt} \%$  の親水性高分子を含有するポリスルホン系の素材からなる請求項 3 に記載の多孔質中空糸膜。

【請求項 5】 親水性高分子がポリビニルアルコール系ポリマーである請求項 4 に記載の多孔質中空糸膜。

【請求項 6】 多孔質中空糸膜を構成する素材のベースポリマー、原液の相分離を促進させるために添加される添加剤、これらの共通溶媒および該共通溶媒に不溶で液中で均一に分散した平均粒径が  $1 \sim 20 \mu\text{m}$  の微粉体からなる原液と中空糸を形成するための注入液を用い、乾湿式紡糸法または湿式紡糸法によって中空糸を形成する工程と、紡糸後の中空糸を該ベースポリマーを溶解せず、上記微粉体を溶解する抽出液に浸漬して、上記微粉体を抽出除去する工程とを含むことを特徴とする多孔質中空糸膜の製造方法。

【請求項 7】 ベースポリマー、添加剤および両者の共通溶媒のみを溶解した場合には相分離を起こし、これに微粉体を混合することで相分離が抑えられて紡糸が可能な均一な原液となるものである組成の原液を用いた請求項 6 に記載の多孔質中空糸膜の製造方法。

【請求項 8】 微粉体が酸化珪素微粉体である請求項 6 又は 7 に記載の多孔質中空糸膜の製造方法。

【請求項 9】 中空糸を形成する注入液として、ポリビニルアルコール系ポ

リマーが 1 ～ 1 0 w t % 含有する溶液を使用する請求項 6 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の多孔質中空糸膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、多孔質中空糸膜及びその製造方法に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

近年、選択透過性を有する分離膜を用いた分離操作の技術がめざましく進展している。超純水の製造工程、医薬品の製造工程、醸造製品の除菌・仕上げ、飲料水の製造などに代表される用途で実用化されている。これらの用途は、水のファイン化（高度処理）や安全性向上、精度向上などの要求から普及したものである。しかし、分離操作システム全体で見ると、主流は現在でも砂濾過であり、例えば水道水などの製造用システムでは、凝集沈殿と砂濾過とを組み合わせたものが圧倒的大多数を占める。

【 0 0 0 3 】

【発明が解決しようとする課題】

水道水の製造用途などで分離膜を用いたシステムの普及がなかなか進まないのは、砂濾過であれば単位濾過面積当たりの透過流速が非常に高く、低コストで水を浄化することができるのに対して、現在の分離膜では、水の浄化能力は砂濾過に比べて圧倒的に優れているものの、単位濾過面積当たりの透過速度が砂濾過に比べて極めて低いため造水コストが高いことによる。分離膜は砂濾過と比較して次のような利点があり、造水コストが改善できれば、砂濾過に変わる新しい濾過技術として急速に普及するものと思われる。

【 0 0 0 4 】

- ① 分離精度がシャープなため、原水水質に左右されず、安定した濾過液が得られ、安全性も高い。
- ② 砂の入れ替えなど煩雑なメンテナンスが少なく廃棄物も少ない。
- ③ 砂濾過であれば分画精度を改善させるために凝集沈殿処理が必要であるが、

膜濾過であれば凝集沈殿処理を省略するか、簡素化することができ、システムの省スペース化や処理工程の単純化が図れる。

④ 濾過液回収率が高く逆洗排水が少ないため、逆洗廃液処理が簡単になる。

#### 【 0 0 0 5 】

膜濾過による透過速度が砂濾過に対して圧倒的に低い原因として、分画粒子径が  $0.2 \mu\text{m}$  以下の精密濾過膜や限外濾過膜が主流である従来の分離膜では、分画粒子径が小さいために純水透過速度がもともと低い上、水中に存在する不純物や懸濁物質のほとんどが分離膜でトラップされ、不純物等の抵抗でさらに低くなってしまうことが推定されている。これに対し、砂濾過の分画精度は  $5 \sim 10 \mu\text{m}$  程度であり、もともとの純水透過速度が高く、さらに水中に不純物や懸濁物質が存在しても、大きさが  $5 \mu\text{m}$  以下であれば透過してしまうことから、不純物等の抵抗を受けにくく、高い濾過速度を維持することができる。砂濾過では、 $5 \mu\text{m}$  以下の不純物等をトラップすることはできないが、大部分の用途では  $5 \sim 10 \mu\text{m}$  程度の分画精度があれば十分であり、精密濾過や限外濾過領域の水質は必ずしも必要であるとはされない。

#### 【 0 0 0 6 】

本発明は上記の課題に鑑みてなされたもので、濾過性能が非常に優れ、造水コストが低く、コスト面から砂濾過などが使用されていた用途へも適用が容易であり、水質や安全性の点で砂濾過よりも優れた水質を安定して製造することが可能な多孔質中空糸膜及びそれを製造する方法を提供することを目的とする。

#### 【 0 0 0 7 】

##### 【課題を解決するための手段】

上記の課題を解決する本発明の多孔質中空糸膜は、分画粒子径が  $1 \sim 10 \mu\text{m}$  であり、かつ純粋透過速度が  $30000 \text{ L} / \text{m}^2 / \text{hr} / 100 \text{ kPa}$  以上、好ましくは、分画粒子径が  $2 \sim 5 \mu\text{m}$  であり、かつ純水透過速度が  $100000 \text{ L} / \text{m}^2 / \text{hr} / 100 \text{ kPa}$  以上であることを特徴とする。ここでいう分画粒子径とは、中空糸膜による阻止率が  $90\%$  である粒子の粒子径 (S) のことをいい、異なる粒子径を有する少なくとも2種類の粒子の阻止率を測定し、その測定値を元にして下記の近似式 (1) において、Rが90となるSの値を求め、これを

分画粒子径としたものである。

$$R = 100 / (1 - m \times \exp(-a \times \log(s))) \quad \dots (1)$$

上記の式中、 $a$  及び  $m$  は中空糸膜によって定まる定数であって、2 種類以上の阻止率の測定値をもとに算出される。また、上記の純水透過速度は、有効長が 3 cm の片端開放型の中空糸膜モジュールを用いて、原水として純水を利用し、濾過圧力が 50 kPa、温度が 25℃ の条件で中空糸膜の外側から内側に濾過（外圧濾過）して時間当たりの透水量を測定し、単位膜面積、単位時間、単位圧力当たりの透水量に換算した数値を示す。

#### 【0008】

このような多孔質中空糸膜は、多孔質中空糸膜を構成する素材のベースポリマー、添加剤、これらの共通溶媒および該共通溶媒に不溶で液中で均一に分散した平均粒径が 1 ～ 20  $\mu$ m の微粉体からなる原液と中空糸を形成するための注入液を用い、乾湿式紡糸法または湿式紡糸法によって中空糸を形成する工程と、紡糸後の中空糸を該ベースポリマーを溶解せず、上記微粉体を溶解する抽出液に浸漬して、上記微粉体を抽出除去する工程とを含む方法により製造することができる。ここで、上記原液として、ベースポリマー、添加剤および両者の共通溶媒のみを溶解した場合には相分離を起こし、これに微粉体を混合することで相分離が抑えられて紡糸が可能な均一な原液となるものである組成の原液を用いることが好ましい。

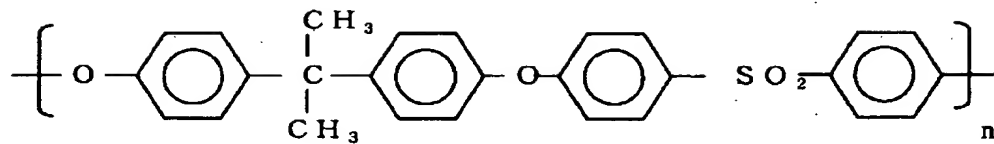
#### 【0009】

##### 【発明の実施の形態】

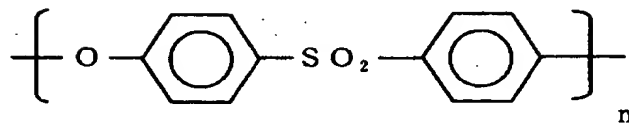
本発明の多孔質中空糸膜の素材は特に限定されず、セルロース系ポリマー、アクリロニトリル系ポリマー、ポリイミド系ポリマー、ポリアミド系ポリマー、ポリスルホン系ポリマー、ポリビニルアルコール系ポリマー、塩ビ系ポリマー、フッ素系ポリマーなどの素材やこれらの変成ポリマーや混合体が用いられる。これらの中では、耐熱性、耐酸・アルカリ性、強度物性、耐酸化剤性に優れた多孔質中空糸膜が得られるため、ポリスルホン系ポリマーを用いることが好ましい。ポリスルホン系ポリマーの代表例として、次の一般式（I）または（II）で表されるような繰り返しユニットを有するものが挙げられる。



## 【化 1】



## 【化 2】



## 【0010】

ベースとなる膜素材に、例えば水濡れ性や耐汚染性などの機能性を付与するために親水性高分子を含有しても良い。親水性高分子の例として、ポリビニルアルコール、エチレン・ビニルアルコール共重合体、エチレン・酢ビ共重合体、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリル酸などやこれらの変性ポリマーが挙げられる。該親水性高分子の中では、変成物が多数存在するポリビニルアルコールが目的に応じた機能性を付与しやすい点で好ましい。ベースポリマーの特性を阻害せず機能性を付与できる範囲とするために、親水性高分子の含有量は1～10wt%の範囲が好ましい。ポリスルホン系ポリマーであるベースポリマーに1～10wt%の親水性高分子（特にポリビニルアルコール系ポリマー）を含有することが好ましい。水濡れ性などの機能性を付与するためにベースポリマーに親水性高分子を含有させる場合は、原液に親水性高分子を添加することができる。

## 【0011】

分離膜には平膜、管状膜、中空糸膜が存在するが、中空糸膜は単位膜面積当た

りのスペースを最もコンパクトに出来る特徴があり、特に処理量の大きな用途において有利である。本発明による多孔質中空糸膜の内径は、一般に0.2～2 mm、外径は0.4～5 mmである。

## 【0012】

次に本発明の多孔質中空糸膜の製造方法について説明する。この製造方法は、本件出願人による特願平5-343558号（特開平7-163849号）に係る中空糸膜の製造方法の技術を元に、原液組成等を改良・工夫をすることで実現したものである。この多孔質中空糸膜の製造方法は、多孔質中空糸膜を構成する素材のベースポリマー、添加剤、これらの共通溶媒および該共通溶媒に不溶で液中で均一に分散した平均粒径が1～20  $\mu$ mの微粉体からなる原液と中空糸を形成するための注入液を用い、乾湿式紡糸法または湿式紡糸法によって中空糸を形成する工程と、紡糸後の中空糸を該ベースポリマーを溶解せず、上記微粉体を溶解する抽出液に浸漬して、上記微粉体を抽出除去する工程とを含む方法により製造するものである。

## 【0013】

ベースポリマーの濃度は、中空糸膜として十分な強度が得られ、かつ貫通孔が形成されるような範囲に決められる。ベースポリマーの種類によって異なるが、一般には、5～40 wt %、好ましくは15～25 wt %である。

## 【0014】

添加剤を添加することによって、原液の相分離を促進させることにより大きな孔径の中空糸膜を得ることができる。添加剤は液体でも固体でも良く、例えば、水、エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコールなどのグリコール類、酢酸メチル、酢酸エチルなどのエステル類、エタノール、プロパノール、グリセリンなどのアルコール類、ブタンジオールなどのジオール類、塩化リチウム、硫酸マグネシウムなどの無機塩類やこれらの混合物を例示することができる。添加剤の添加量は添加剤の種類により異なるが、ベースポリマー、添加剤および両者の共通溶媒のみを溶解した場合には相分離を起こすが、これに微粉体を混合することで相分離が抑えられて紡糸が可能な均一な原液となるような添加量であることが好ましい。

## 【 0 0 1 5 】

ベースポリマーと添加剤を共に溶解するものであれば、共通溶媒の種類に特に制限はなく、例えばN、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、N-ビニルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホランなどを挙げることができる。

## 【 0 0 1 6 】

共通溶媒に不溶な微粉体としては、例えば酸化珪素、酸化亜鉛、酸化アルミニウム等の金属酸化物、珪素、亜鉛、銅、鉄、アルミニウムなどの金属微粒子、塩化ナトリウム、酢酸ナトリウム、磷酸ナトリウム、炭酸カルシウム、水酸化カルシウム等の無機化合物などを例示することができる。ベースポリマー、添加剤等の種類に応じて、微粉体の種類や添加量を適宜決めれば良い。溶液中で微粉体同士の分子間力が強く、凝集作用を起こしやすいものを微粉体として選定することが好ましい。中でも酸化珪素微粉体（シリカパウダー）が、平均粒径が小さく、かつ各種の粒径のものが市販されており、さらに紡糸原液中に分散させやすく凝集性を有する点で最良である。微粉体の平均粒径の大きさは1～20  $\mu\text{m}$ の範囲が好ましく、2～10  $\mu\text{m}$ の範囲がより好ましい。微粉体の平均粒径の大きさが1  $\mu\text{m}$ 未満では、大きな分画粒子径を有する中空糸膜を得ることが困難である。平均粒径が5  $\mu\text{m}$ を越えるような大きな微粉体を用いる場合には、平均粒径が大きくなるにつれて微粉体同士の凝集作用が弱くなるために、ボイドの大きな不均質な中空糸膜ができやすくなる傾向になる。このため、平均粒径の小さな粒子を適宜混合したり、添加量を多くして微粉体の凝集作用をより有効に活用するなどの調製をする必要がある。

## 【 0 0 1 7 】

以上の組成からなる紡糸原液を、通常は脱泡した後に、2重環構造のノズルから吐出し、次いで凝固浴に浸漬して中空糸膜を製膜する。製膜方法に関しては、ノズルから吐出された紡糸原液を、一旦、一定長の空気中を通し、しかる後に凝固浴中に導入する乾湿式紡糸法でも、ノズルより吐出された紡糸原液を直接凝固浴中に導入する湿式紡糸法でもいずれでも良い。乾湿式紡糸法によることが、中空糸膜の外面構造の制御が容易であり、また、透水性の高い中空糸膜を製造する

ことが可能である点で好適である。

【 0 0 1 8 】

中空糸膜の紡糸にあたっては、通常、ノズルから吐出された紡糸原液の形状を中空糸状に保持する目的で、2重環構造ノズルの内側に注入液が導入される。注入液の凝固速度を制御することで中空糸膜の内面構造を制御することができる。注入液は原液の溶媒と混和し、かつベースポリマーに対して凝固能力を有するものであれば特に制限はなく、水、水と溶媒の水溶液、アルコール類、グリコール類、エステル類や水や溶媒との混合物が挙げられる。また、注入液中にポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンなどの水溶性親水性高分子を添加することによって、凝固段階での拡散によって親水性高分子を中空糸膜の内表面あるいは中空糸膜全体にコーティングすることが可能である。凝固液には、注入液と同様な組成の液が用いられる。

【 0 0 1 9 】

乾湿式紡糸法では、ドライゾーンの長さ、温度、湿度などにより得られる中空糸膜の外表面構造が決定される。ドライゾーンの長さを長くするか、あるいはドライゾーンの温度又は湿度を高くすると相分離が進み外表面に形成される微孔の孔径は大きくなる傾向がある。ドライゾーンの長さが短く、例えば0.1cmであっても、ドライゾーンを経ない湿式紡糸法による場合とは全く異なった外表面構造の中空糸膜が得られる。なお、ドライゾーンを長くしすぎると紡糸安定性に影響を与えるので、通常0.1～200cm、好ましくは0.1～50cmの範囲に設定される。

【 0 0 2 0 】

凝固浴で凝固した中空糸膜中には、共通溶媒、添加剤及び多量の微粉体を含有している。これらは、紡糸工程中、あるいは一旦巻き取られた後に、以下の操作によって中空糸膜から除去される。まず、中空糸膜中に残存する共通溶媒及び添加剤を水洗または、40～90℃の温水洗によって抽出除去する。中空糸膜中に親水性高分子を残存させる場合は、上記の洗浄操作の後、必要に応じて親水性高分子を物理的または科学的に架橋構造化する。架橋構造化の方法は、親水性高分子の種類に応じて公知の方法を選択すればよい。例えば、親水性高分子がポリビ

ニルアルコールの場合には、硫酸触媒の存在下にグルタルアルデヒド等のアルデヒド類によってアセタール化する方法が簡便である。

#### 【 0 0 2 1 】

次いで、上記微粉体を溶解するが中空糸膜のベースポリマーを溶解しない抽出溶媒によって中空糸膜中に残存する微粉体を抽出除去する。該粉体が抽出除去された跡に微孔が形成される。微粉体の抽出条件は、微粉体の 9 5 % 以上、好ましくは 1 0 0 % が抽出されるように設定する必要がある。微粉体はポリスルホンのマトリックス中に存在しているため、微粉体の種類と抽出溶媒の溶解性によって異なるが、微粉体単独での溶解条件よりもかなり厳しく設定され、抽出温度および溶剤濃度を高くし、しかも抽出時間を長くする必要がある。たとえば、酸化珪素を抽出する場合であれば、抽出溶媒として 5 ~ 2 0 重量 % の水酸化ナトリウム水溶液を使用し、抽出温度は 6 0 ℃ 以上、かつ抽出時間は 3 0 分以上という条件で中空糸膜を処理することが必要である。なお、微粉体の抽出除去は紡糸工程で行っても良く、中空糸をモジュールとして成形した後、該モジュールの状態で行っても良い。

#### 【 0 0 2 2 】

本発明による多孔質中空糸膜は、内部が網目状構造、ハニカム状構造、微細間隙構造などの微細多孔質構造を有している。中空糸膜内部には、いわゆるフィンガーライク状構造やボイド構造があっても良い。中空糸膜内部の微細多孔質構造が、分画粒子径および純水透過速度を決定する。

#### 【 0 0 2 3 】

上記のようにして製造された多孔質中空糸膜は、例えば棒やカセに巻き取った後に乾燥される。乾燥後の中空糸膜を所定の本数ずつ束ね、所定の形状のケースに収納された後、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂等で端部を固定化することによって中空糸膜モジュールが得られる。中空糸膜モジュールとしては、中空糸膜の両端が開口固定されているタイプのもの、中空糸膜の一端が開口するように固定されており、他端が密封されているが固定化されていないタイプのもの等、種々の形態のものが公知である。中空糸膜モジュールは濾過装置に装着され、水の浄化など液体の分離・精製に使用される。

【 0 0 2 4 】

## 【実施例】

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

【 0 0 2 5 】

## 実施例 1

ポリスルホン（アモコジャパン（株）製 UDEL-P1800。以下、これを PSf と略称する。）20 重量%、エチレングリコール（以下、これを EG と略称する。）6 重量%、酸化珪素（平均粒径  $4.5 \mu\text{m}$ ）18 重量%および N, N-ジメチルアセトアミド（以下、これを DMAc と略称する。）54 重量%からなる紡糸原液を以下の手順により作製した。すなわち、EG を DMAc に溶解した後、シリカパウダーをホモジェッターを用いて DMAc 中に均一に分散させ、得られた分散液に PSf を添加し、次いで、60℃にて 8 時間攪拌することにより PSf を溶解させ、酸化珪素が均一に分散した白色のスラリー状の紡糸原液を得た。

【 0 0 2 6 】

上記の方法で得られた紡糸原液を脱泡した後、50℃に保ち、外径 1.65 mm、内径 0.8 mm の 2 重環構造ノズルから、N, N-ジメチルホルムアミド（以下これを DMF と略称する）80 重量%、水 19 重量%およびポリビニルアルコール（（株）クラレ製 PVA205。以下、これを PVA と略称する。）1 重量%からなる注入液と共に 50℃で吐出した。これを 50℃・90%の加湿雰囲気の下で 10 cm 走行させた後、凝固浴である 50℃の水中に導入して中空糸膜を得た。紡糸速度は 4.5 m/min とした。

【 0 0 2 7 】

次いで、得られた中空糸膜を 98℃の温水で 2 時間洗浄して、中空糸膜中の DMAc、EG 及び PVA を抽出した後、グルタルアルデヒドを 3 g/l の割合で含有し、かつ硫酸を 30 g/l の割合で含有する 60℃の水溶液に 1 時間浸漬して PVA を架橋させた。次に、中空糸膜を 13 重量%・80℃の水酸化ナトリウム水溶液に 2 時間浸漬して、中空糸膜中の酸化珪素を抽出除去した。さらに 90℃の温水で 2 時間洗浄し、次いで 45℃で 16 時間以上乾燥することにより、外

径 1.3 mm、内径 0.8 mm の中空糸膜を得た。

【0028】

得られた中空糸膜は、純水透過速度が  $135000 \text{ L/hr} \cdot \text{m}^2 \cdot 100 \text{ kPa}$ 、分画粒子径が  $2.4 \mu\text{m}$  であった。この膜の外表面、内表面および断面の電子顕微鏡写真をそれぞれ図 1、図 2、図 3 に示す。

【0029】

#### 実施例 2

紡糸原液を PSf 20 重量%、EG 6 重量%、酸化珪素（平均粒径  $11 \mu\text{m}$ ）20 重量%、酸化珪素（平均粒径  $4.5 \mu\text{m}$ ）2 重量%、DMAc 52 重量%とする以外は実施例 1 と同様にして中空糸膜を得た。得られた中空糸膜は、純水透過速度が  $520000 \text{ L/hr} \cdot \text{m}^2 \cdot 100 \text{ kPa}$ 、分画粒子径が  $5.0 \mu\text{m}$  であった。

【0030】

#### 実施例 3

紡糸原液を PSf 20 重量%、EG 4 重量%、酸化珪素（平均粒径  $1.5 \mu\text{m}$ ）14 重量%、DMF 62 重量%とする以外は実施例 1 と同様にして中空糸膜を得た。得られた中空糸膜は、純水透過速度が  $39000 \text{ L/hr} \cdot \text{m}^2 \cdot 100 \text{ kPa}$ 、分画粒子径が  $1.2 \mu\text{m}$  であった。

【0031】

#### 【発明の効果】

本発明によれば、分画粒子径が大きく、透過性能が非常に優れた多孔質中空糸膜が得られる。これにより、造水コストの面から一般的なフィルター（砂濾過、珪藻土、糸巻きフィルターなど）が使用されていた用途へも膜濾過装置を適用することが容易となり、水質や安全性の点で砂濾過等よりも優れた水質を安定して製造することが可能となる。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【図 1】

本発明による中空糸膜の外表面の電子顕微鏡写真（600 倍）である。

##### 【図 2】

本発明による中空糸膜の内表面の電子顕微鏡写真（600倍）である。

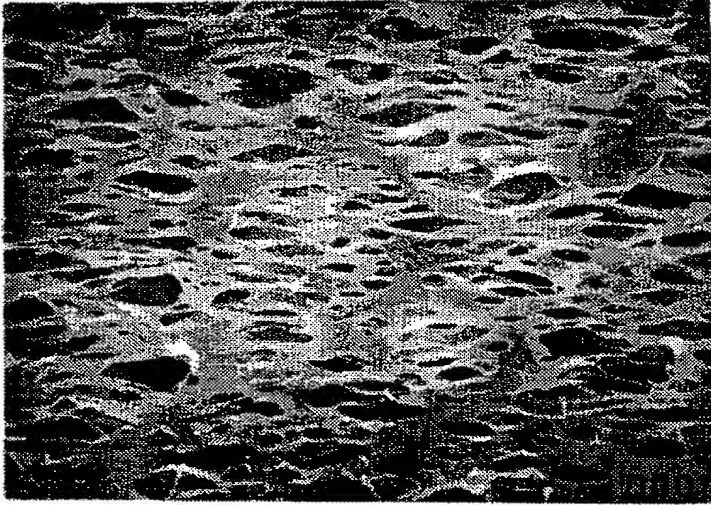
【図3】

本発明による中空糸膜の断面の電子顕微鏡写真（250倍）である。

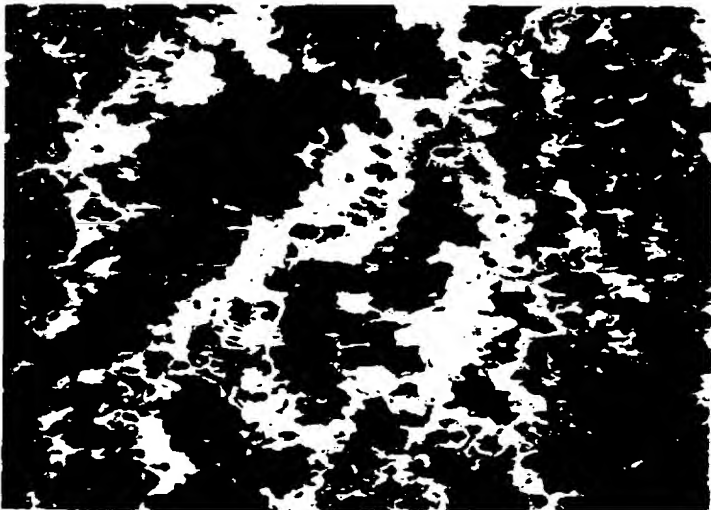


【書類名】 図面

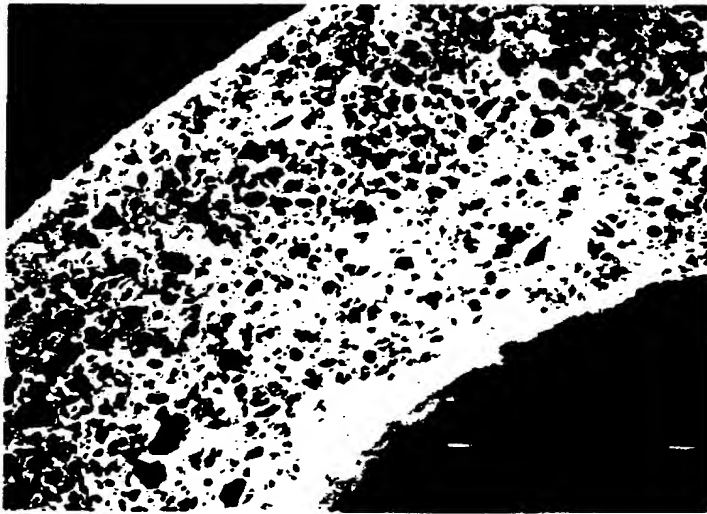
【図1】



【図2】



【図3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 濾過性能が非常に優れた多孔質中空糸膜及びそれを製造する方法を提供すること。

【解決手段】 分画粒子径が $1 \sim 10 \mu\text{m}$ であり、かつ純水透過速度が $3000 \text{ L} / \text{m}^2 / \text{hr} / 100 \text{ kPa}$ 以上である多孔質中空糸膜。このような多孔質中空糸膜は、多孔質中空糸膜を構成する素材のベースポリマー、添加剤、これらの共通溶媒および該共通溶媒に不溶で液中で均一に分散した平均粒径が $1 \sim 20 \mu\text{m}$ の微粉体からなる原液と中空糸を形成するための注入液を用い、乾湿式紡糸法または湿式紡糸法によって中空糸を形成する工程と、紡糸後の中空糸を該ベースポリマーを溶解せず、上記微粉体を溶解する抽出液に浸漬して、上記微粉体を抽出除去する工程とを含む方法により製造することができる。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001085]

1. 変更年月日 1990年 8月 9日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 岡山県倉敷市酒津1621番地  
氏 名 株式会社クラレ